

氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中镉

王兴阳

(南阳市农产品质量检测中心, 河南 南阳 473000)

摘 要: 采用氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中的镉, 优化了试验条件, 讨论了共存元素的干扰及消除办法。方法在 $0\ \mu\text{g/L} \sim 120\ \mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 检出限为 $0.003\ \text{mg/kg}$ (按取样 $0.600\ \text{g}$ 定容至 $45\ \text{mL}$ 计), 土壤标准样品测定的 $\text{RSD} \leq 3.7\%$, 加标回收率为 94.8% , 与石墨炉原子吸收分光光度法的测定结果相吻合。

关键词: 镉; 氢化物发生; 原子荧光光谱法; 土壤

中图分类号: O657.31

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2009)02-0042-03

Cadmium in Soil Determination by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry

WANG Xing-yang

(Nanyang Agricultural Products Quality Inspection Center, Nanyang, Henan 473000 China)

Abstract The cadmium in soil was determined by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. It was discussed on the interference of coexisting elements and elimination method. The optimized tests produced the following results: a good linearity in range from $0\ \mu\text{g/L}$ to $120\ \mu\text{g/L}$; detection limit $0.003\ \text{mg/kg}$ (by $0.600\ \text{g}$ sample, volume to $45\ \text{mL}$); RSD of standard soil sample $\leq 3.7\%$; spiked recovery 94.8% , and the result was equaled to the soil standard sample value measured by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry.

Key words Cadmium; Hydride generation; Atomic fluorescence spectrometry; Soils

土壤对镉有很强的吸附力, 易造成镉的积蓄。当土壤 pH 值偏酸性时, 镉的溶解度增大, 可能会造成地下水污染, 也易被植物从根部吸收。当灌溉水中镉的质量浓度超过 $0.005\ \text{mg/L}$ 时^[1], 就会造成土壤及农产品中镉的积累, 影响农作物生长和产品质量, 损害人体健康。因此, 镉是土壤环境监测的重要项目。镉的国标分析方法为火焰原子吸收分光光度法, 灵敏度较低^[2], 仅适用于高背景土壤和受污染土壤中镉的测定。石墨炉原子吸收分光光度法灵敏度高, 但仪器价格昂贵, 操作较复杂。今采用氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中的镉, 仪器价廉, 操作简便, 灵敏度高, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

AFS-2202E 型原子荧光光谱仪, 北京海光仪

器有限公司; 镉空心阴极灯, 北京有色金属研究总院; 可调温式电热板, 金坛市医疗仪器厂。

$1\ 000\ \text{mg/L}$ 镉标准储备液 (GBW 08612), 国家标准物质研究中心; $50.0\ \mu\text{g/L}$ 镉标准使用液: 用 $0.20\ \text{mol/L}$ 硫酸溶液将镉标准储备液逐级稀释而成; $0.20\ \text{mol/L}$ 硫酸溶液: 将 $11\ \text{mL}$ 浓硫酸小心倒入 $900\ \text{mL}$ 水中, 冷却后稀释至 $1\ 000\ \text{mL}$, 混匀; $0.5\ \text{g/L}$ 二巯肟-四氯化碳溶液: 称取 $0.05\ \text{g}$ 二巯肟, 用四氯化碳溶解于 $100\ \text{mL}$ 容量瓶中, 稀释至刻度, 混匀; $50\ \text{g/L}$ 硫脲溶液: 称取 $10\ \text{g}$ 硫脲, 用 $0.20\ \text{mol/L}$ 硫酸溶液溶解并稀释至 $200\ \text{mL}$, 混匀; $1\ \text{g/L}$ 含钴溶液: 称取 $0.4038\ \text{g}$ 六水合氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 用水溶解于 $100\ \text{mL}$ 容量瓶中, 稀

收稿日期: 2008-09-19 修订日期: 2008-12-25

作者简介: 王兴阳 (1968-), 男, 河南南阳人, 工程师, 本科, 从事土壤、食品和水中的重金属元素的分析检验。

释至刻度,混匀,临用时逐级稀释至 50 mg/L; 30 g/L 硼氢化钾溶液:称取 30 g 硼氢化钾,溶于 5 g/L 氢氧化钾溶液中,定容至 1 000 mL 混匀,临用时现配;盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸,优级纯;其余试剂均为分析纯;试验用水为超纯水器制备的去离子水。

1.2 仪器工作条件

原子荧光光谱仪最佳工作条件为:负高压 300 V;灯电流 60 mA;载气流量 400 mL/min 屏蔽气流量 1 000 mL/min 原子化器高度 8 mm;分析信号为峰面积;读数时间 10 s 延迟时间 1.0 s 采样时间 10 s 空白判别值为 2。

1.3 样品制备

将土样自然风干、粉碎,过 100 目筛,准确称取 0.600 g 于聚四氟乙烯坩埚中,用少许水润湿,加入 10 mL 盐酸,在电热板上低温加热至微沸,保持 2 h 加入 15 mL 硝酸继续加热,至溶解物剩下约 5 mL 时,加入 5 mL 氢氟酸,继续加热分解氧化硅及胶态硅酸盐^[3]。加入 5 mL 高氯酸,加热蒸发至近干,使内容物呈灰白色,再加入 0.20 mol/L 硫酸溶液 1 mL,加热溶解残渣。消解液冷却至室温后,用 0.20 mol/L 硫酸溶液约 25 mL 将其滤入 50 mL 容量瓶中,精确加入 0.5 g/L 二硫脲 - 四氯化碳溶液 5.0 mL,剧烈振荡 2 min 再加入 50 g/L 硫脲溶液 10 mL 和 50 mg/L 含钴溶液 1 mL,用 0.20 mol/L 硫酸溶液定容至 50 mL,混匀待测,同时制备试剂空白。

1.4 标准溶液系列配制

准确吸取 50.0 μg/L 镉标准使用液 0.45 mL、0.90 mL、1.80 mL、3.60 mL、5.40 mL 于 50 mL 容量瓶中,分别加入 0.20 mol/L 硫酸溶液约 25 mL,精确加入 0.5 g/L 二硫脲 - 四氯化碳溶液 5.0 mL,剧烈振荡 2 min 再加入 50 g/L 硫脲溶液 10 mL 和 50 mg/L 含钴溶液 1 mL,用 0.20 mol/L 硫酸溶液定容至 50 mL,配制 0.500 μg/L、1.00 μg/L、2.00 μg/L、4.00 μg/L、6.00 μg/L 镉标准溶液系列,混匀放置 1 h 后测定,同时制备标准空白(定容体积以 45 mL 计,其中扣除 5.0 mL 二硫脲 - 四氯化碳溶液)。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作条件优化

增大光电倍增管负高压,可增加荧光强度,但

噪声也相应增大,通过试验选择负高压为 300 V。荧光信号随灯电流的增大而增强,通过试验选择灯电流为 60 mA。载气流量对荧光信号稳定性影响很大,流量过大,会降低被测元素密度,使灵敏度下降;流量太小,稳定性差。通过试验选择载气流量为 400 mL/min,屏蔽气流量对测定基本无影响,该试验选择 1 000 mL/min。

2.2 酸介质浓度

发生氢化物反应时,必须保持一定的酸度。该试验选择硫酸为介质,考察了硫酸浓度对测定的影响,结果表明,随着酸度增大,镉的荧光强度急剧增强,其后逐渐减弱。硫酸浓度为 0.15 mol/L ~ 0.25 mol/L 时,镉的荧光强度最强且基本稳定。该试验选择硫酸浓度为 0.20 mol/L。

2.3 硼氢化钾溶液质量浓度

硼氢化钾作为还原剂,其质量浓度直接影响测定结果^[4]。质量浓度过低,会影响氢化物的生成效率,反应慢,还原不完全,荧光信号弱,灵敏度低;质量浓度过高,会生成过量氢气,降低灵敏度。试验了 5 g/L ~ 50 g/L 硼氢化钾溶液对测定的影响,结果表明,当硼氢化钾溶液质量浓度为 30 g/L 时,镉的荧光强度最大且非常稳定。

2.4 消解体系选择

试验比较了多种消解体系,最终选择盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸 - 高氯酸体系消解样品。该体系消解效果好,能彻底破坏土壤中矿物晶格,使试样中的待测元素基本全部溶出进入消解液。

2.5 共存元素干扰及消除

在试样消解过程中,驱赶高氯酸时不可将试样蒸至干涸,应严格控制近干的程度。若蒸至干涸,则铁、铝盐等可能生成难溶的氧化物而干扰镉的测定,导致结果偏低。

土壤样品消解液中有众多的共存离子(如铅、铁、铝、镁、铜、铬等),会干扰镉的测定,尤其是金属离子,会抑制镉元素氢化物的形成和释放^[5]。硫脲对金属离子干扰具有较强的隐蔽作用,该试验选择硫脲为掩蔽剂,可消除大多数共存离子的干扰。试验了不同体积 50 g/L 硫脲溶液对测定的影响,结果表明,当其体积 > 8 mL 时,镉的荧光强度趋于稳定,该试验选择加入 10 mL。

铜离子的存在会严重影响镉的测定,且不能完全被硫脲所掩蔽。40 倍的铜即可对测定产生干扰,而在大部分土壤中铜是普遍存在的离子,该试

验选择加入二硫脲 - 四氯化碳溶液萃取, 以去除铜离子的干扰。试验了不同体积 0.5 g/L 二硫脲 - 四氯化碳溶液对测定的影响, 结果表明, 当其体积为 5.0 mL 时, 镉的荧光强度趋于稳定。

利用钴离子与镉的协同作用, 在定容样液时, 加入 50 mg/L 含钴溶液 1 mL, 增强挥发性镉物质的稳定性, 从而增强荧光信号, 提高测定灵敏度。

2.6 方法线性与检出限

用该方法测定 0 μg/L ~ 6.00 μg/L 镉标准溶液系列, 以质量浓度为横坐标, 荧光强度为纵坐标绘制标准曲线, 回归方程为: $y = 124x - 10.5$ 相关

系数 $r = 0.9998$ 。试验表明, 镉的荧光强度在 0 μg/L ~ 120 μg/L 范围内均线性良好, 回归方程为 $y = 111x + 54.5$ 相关系数 $r = 0.9996$ 。

连续测定样品空白溶液 11 次, 由 3 倍标准偏差计算方法检出限为 0.0359 μg/L, 按取样 0.600 g 定容至 45 mL 计, 土壤样品检出限为 0.003 mg/kg。

2.7 精密度与加标回收试验

用该方法平行测定土壤标准样品 GBW 07410 [(0.090 ± 0.014) mg/kg], 同时作加标回收试验, 结果见表 1。

表 1 精密度与加标回收试验结果 (n = 12)

标准样品 GBW 07410					加标样			
测定值		测定均值		RSD	测定值		测定均值	平均回收率
$w/(mg \cdot kg^{-1})$		$w/(mg \cdot kg^{-1})$		%	$w/(mg \cdot kg^{-1})$		$w/(mg \cdot kg^{-1})$	%
0.082 2	0.083 6	0.085 2	0.086 6	3.3	0.134	0.134	0.134	94.8
0.086 3	0.088 9	0.089 3			0.135	0.132	0.137	
0.090 5	0.090 2	0.082 9			0.141	0.136	0.136	
0.086 5	0.085 3	0.088 7			0.132	0.131	0.136	

2.8 两种方法对比

用该方法和石墨炉原子吸收分光光度法

(AAS) 同时测定土壤标准样品 GBW 07410 和 GBW 07411 [(28.2 ± 0.9) mg/kg], 结果见表 2。

表 2 两种方法测定结果比较 (n = 5)

标准样品	该方法			RSD	AAS 法		
	测定值		测定均值		测定值		测定均值
	$w/(mg \cdot kg^{-1})$		$w/(mg \cdot kg^{-1})$		$w/(mg \cdot kg^{-1})$		$w/(mg \cdot kg^{-1})$
GBW 07410	0.089 3	0.087 5	0.095 1	3.7	0.081 2	0.085 4	0.090 5
	0.087 8	0.093 0	0.090 5		0.088 2	0.094 0	0.087 9
GBW 07411	28.0	28.2	29.3	2.9	29.3	29.4	28.5

3 结语

采用氢化物发生 - 原子荧光光谱法测定土壤中的镉, 灵敏度高, 准确度高, 稳定性强, 干扰少, 操作简便, 可应用于实际检测工作。

[参考文献]

[1] 何燧原. 环境污染分析监测 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
[2] 孙宝盛, 单金林. 环境分析监测理论与技术 [M]. 北京: 化学

工业出版社, 2004.
[3] 孙国明, 吴敏. 火焰原子吸收分光光度法测定底泥中铜、铅、镉、锌、铬的 10 种消解方法的比较 [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(5): 32-33.
[4] 聂麦茜. 环境监测与分析实践教程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
[5] 李安模. 原子吸收及原子荧光光谱分析 (精) [M]. 北京: 科学出版社, 2003.

本栏目责任编辑 姚朝英